

Hochtemperatur-Wasserelektrolyse mit planarer SOFC-Technologie

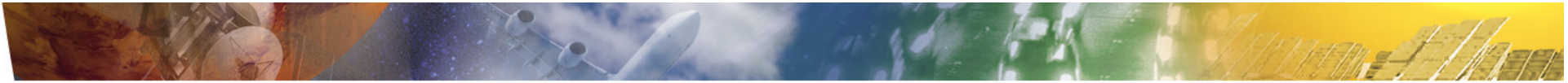
Dr. Günter Schiller

**Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart**



**Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.**
in der Helmholtz-Gemeinschaft

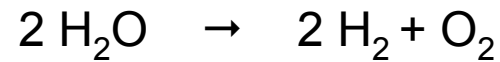
f-cell, Haus der Wirtschaft, Stuttgart, 30.9.2008



Motivation

Warum Wasserstoffproduktion durch HT-Elektrolyse?

Elektrolysereaktion:



2 Moleküle

3 Moleküle,
höhere Entropie

Reaktionsenthalpie:

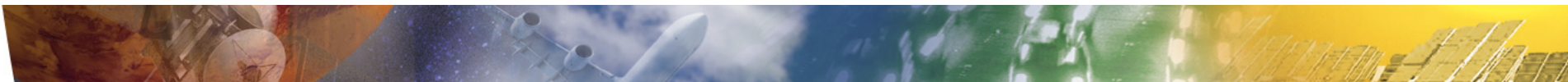
$$\Delta H = \underbrace{\Delta G} + T \cdot \underbrace{\Delta S}$$

Freie Reaktionsenthalpie ΔG :

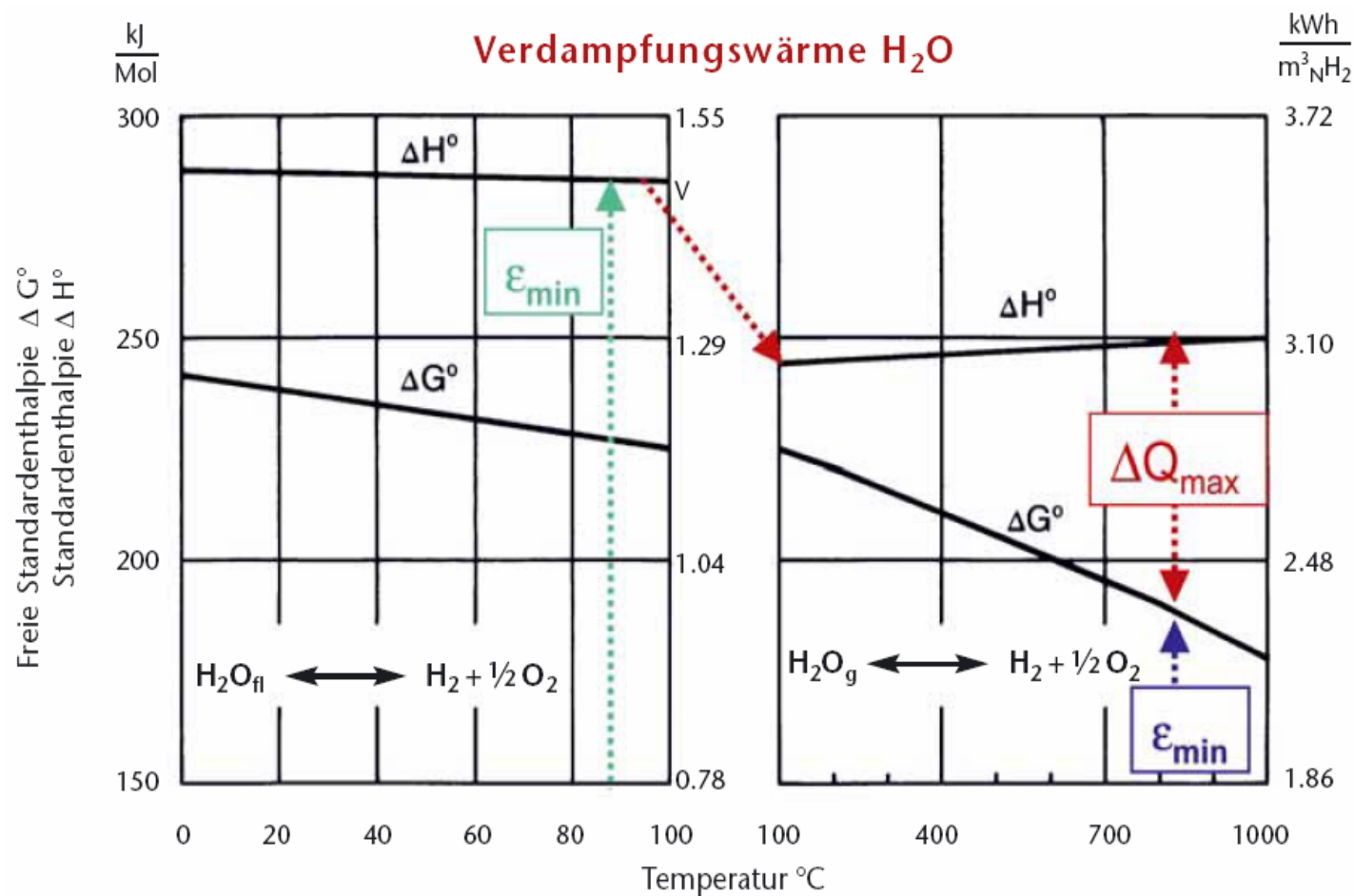
Anteil der Reaktionsenthalpie, die
als elektrische Energie zugeführt
werden muss

$T \cdot \Delta S = \Delta Q$:

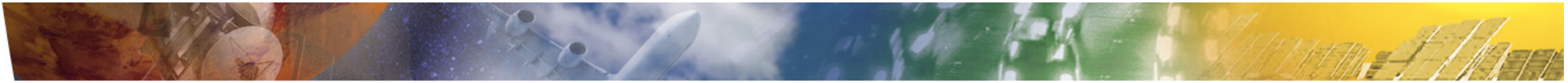
Anteil der Reaktionsenthalpie,
die als thermische Energie
zugeführt werden kann



Thermodynamik der Elektrolysereaktion



Quelle: Schnurnberger, W., Wittstadt, U. and Janßen, H. (2004) Wasserspaltung mit Strom und Wärme. In: Themenheft 2004: Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieforschung im Verbund, url: http://www.fv-sonnenenergie.de/publikationen/gesamt_07.pdf.



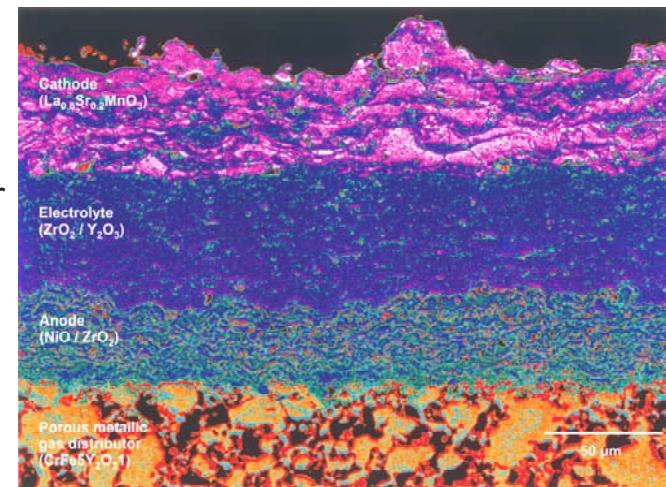
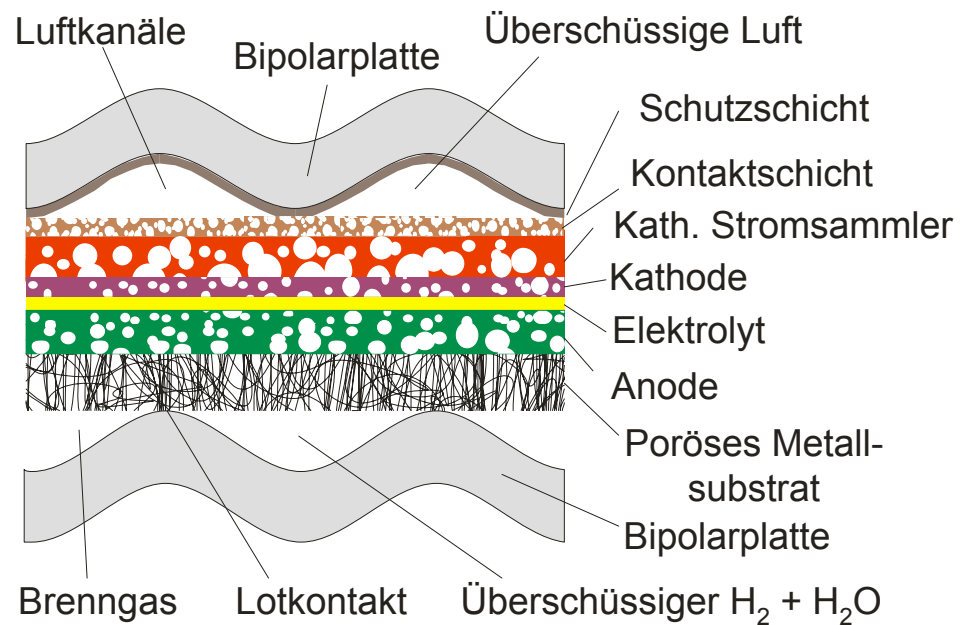
EU-Projekt Hi2H2

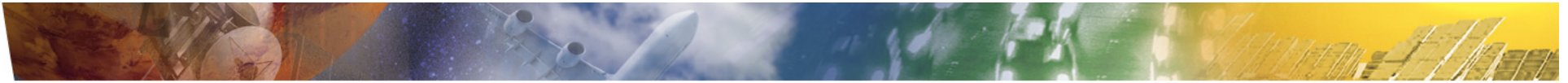
Highly Efficient High Temperature Hydrogen Production by Water Electrolysis

Projektziele:

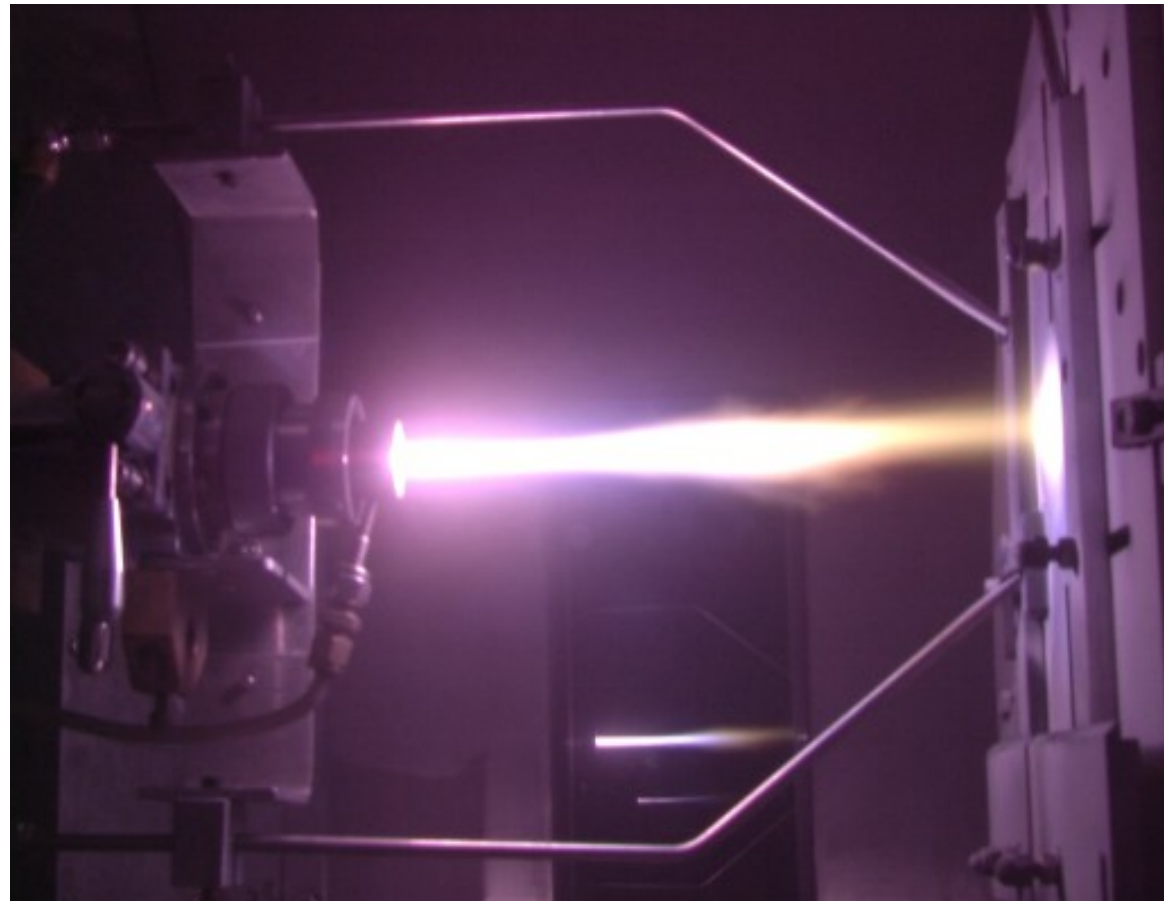
- Demonstration der Eignung der planaren SOFC-Technologie für den Einsatz in der HT-Wasserelektrolyse mit
 - Sinterzellen mit H₂-Elektrode als Tragestruktur (Risoe/DTU, EIfER)
 - Plasmagespritzte Zellen mit Metallsubstrat als Tragestruktur (DLR)
- Analyse der Degradationsmechanismen und der Einsatzgrenzen von SOFC-Zellen im Elektrolysebetrieb
- Entwicklung neuer Materialien für korrosionsbeständige HT-Elektrolyseure
- Betrieb eines 2-Zellen-Shortstacks über 2000 h mit Degradation <1%/1000 h bei -0,3 A/cm²

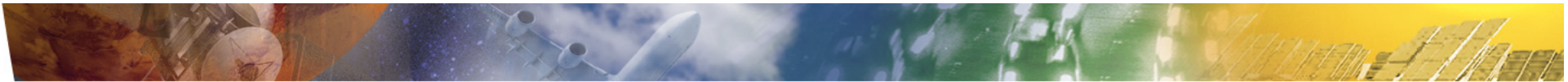
SOFC-Spritzkonzept des DLR





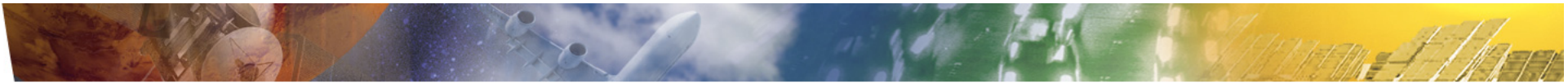
Herstellung von SOFC-Zellen mit Plasmaspritzen



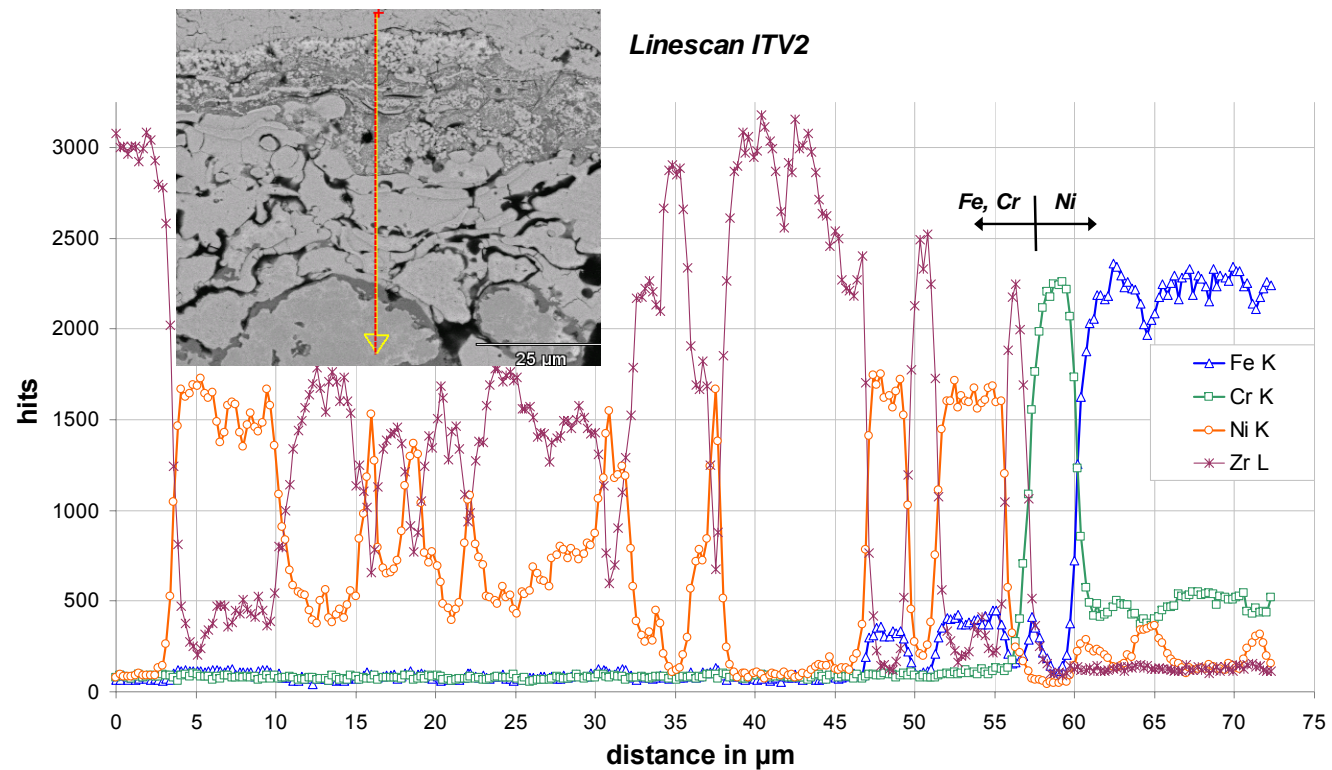


Eigenschaften plasmagespritzter Zellen auf IT11-Substrat

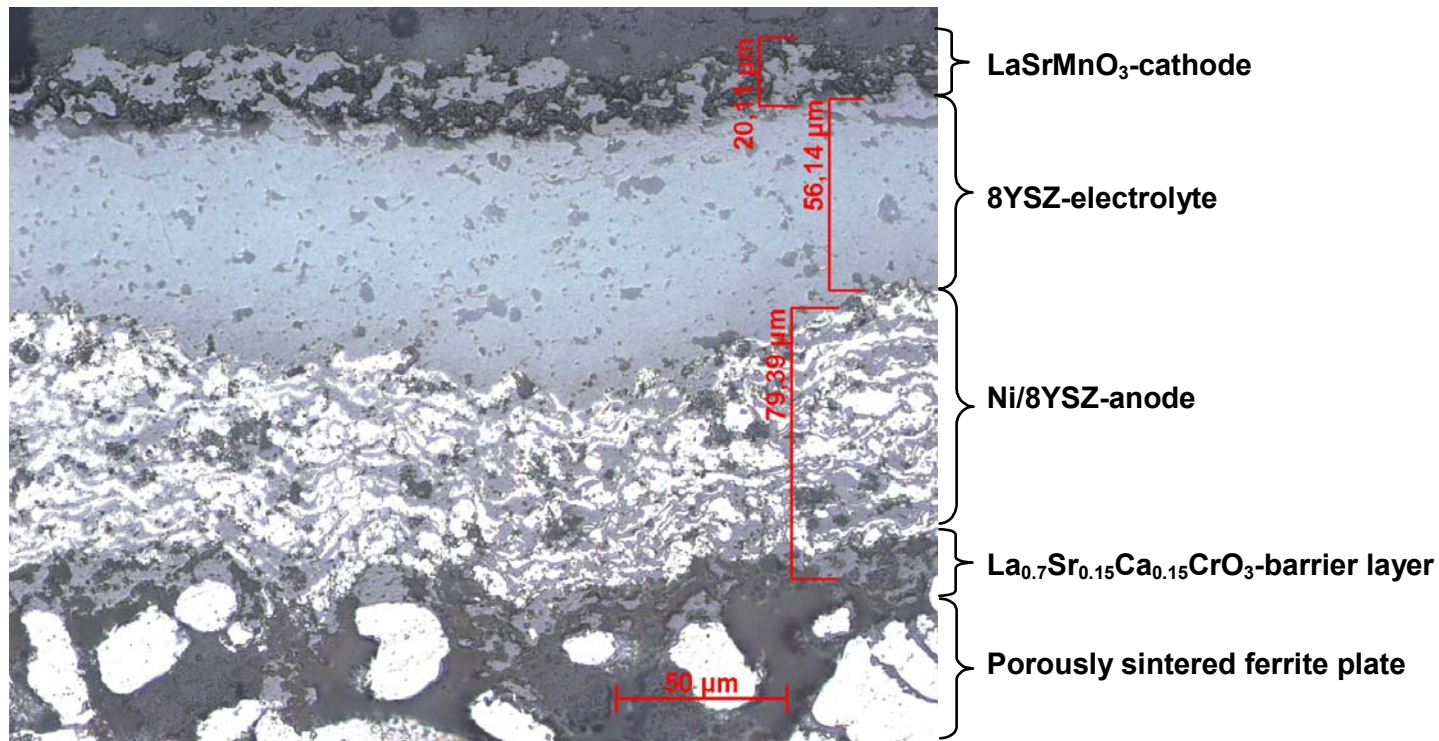
Functional Layer	Reference	Composition	Thickness (µm)	Fabrication route
Substrate	Plansee IT11	Fe-26Cr (Mn, Mo, Ti, Y ₂ O ₃)	950-1050	PM
Barrier Layer	H.C. Starck	La _{0.6} Sr _{0.2} Ca _{0.2} CrO ₃	30-50	APS
Anode	Gen4	NiO-YSZ (1:1 mass)	40-60	APS
Electrolyte	Gen3	9.5 mol% YSZ	40-60	VPS
Cathode	Gen3	LSM/LSCF LSM/LSCF	25-35 15-40	APS Screen printed

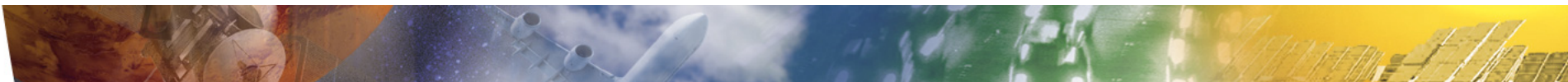


Interdiffusion metallischer Spezies

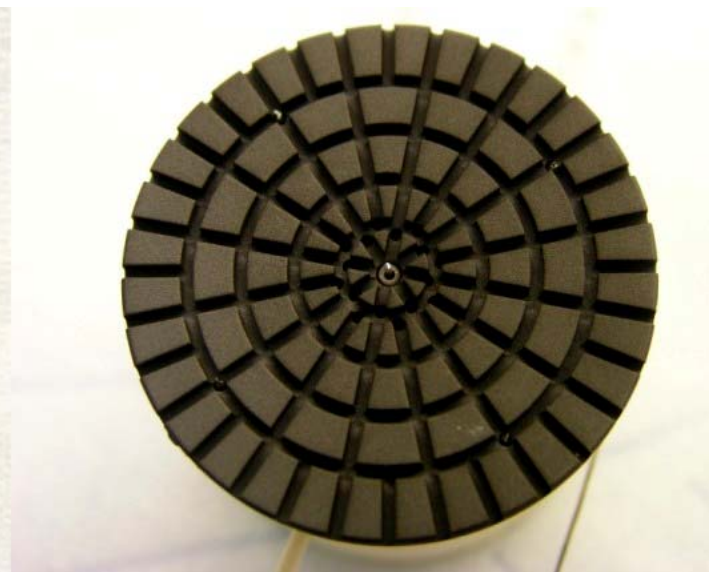
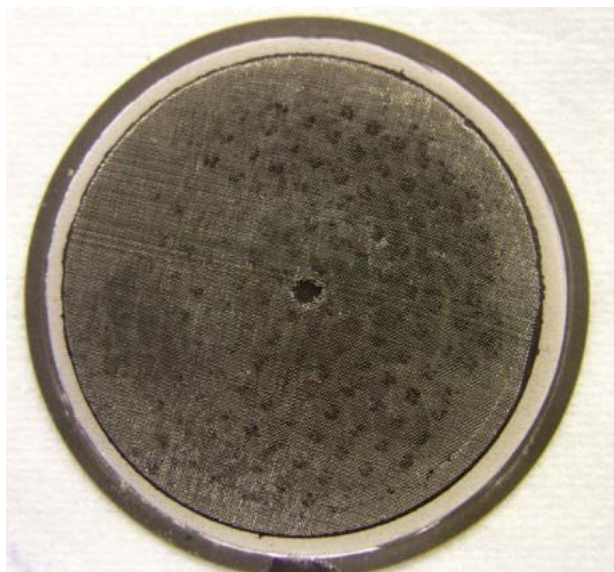


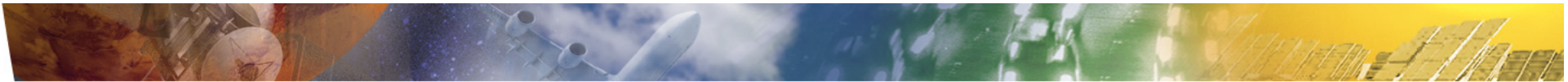
Metallographischer Querschliff einer VPS-Zelle mit Diffusionssperrschicht



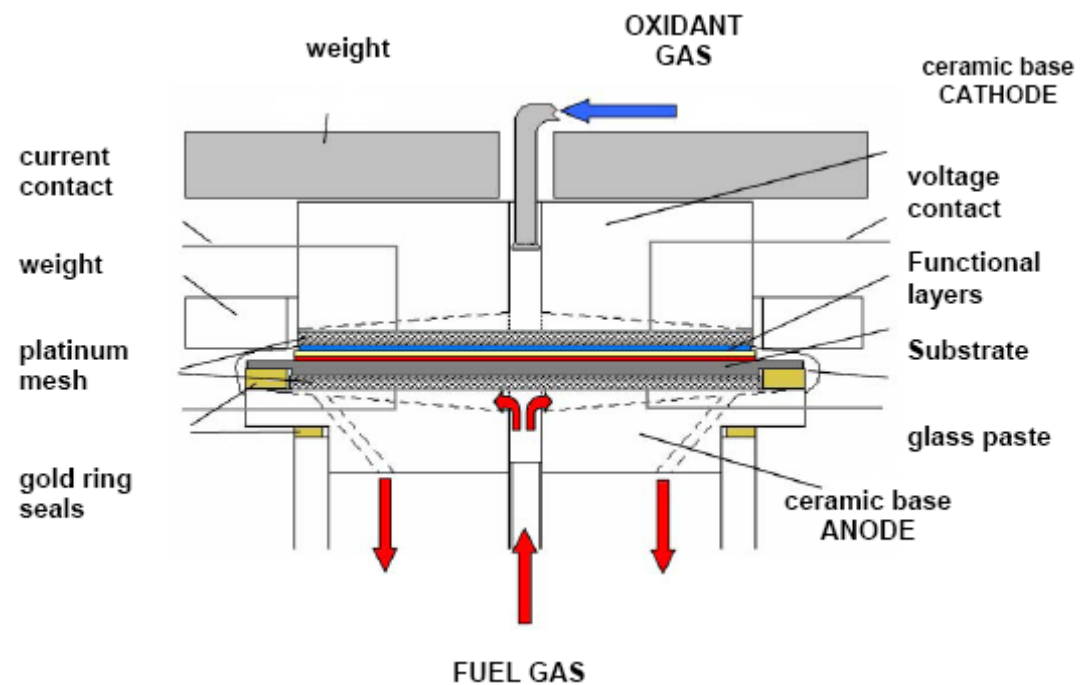


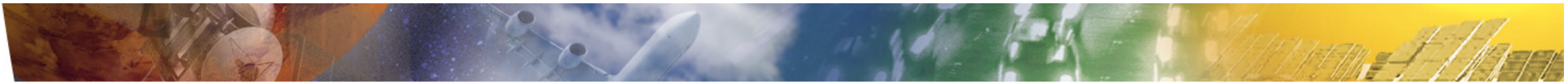
Zelle IT4 (LSM O₂-Elektrode mit Pt-Netz) und beschichteter metallischer Interkonnektor



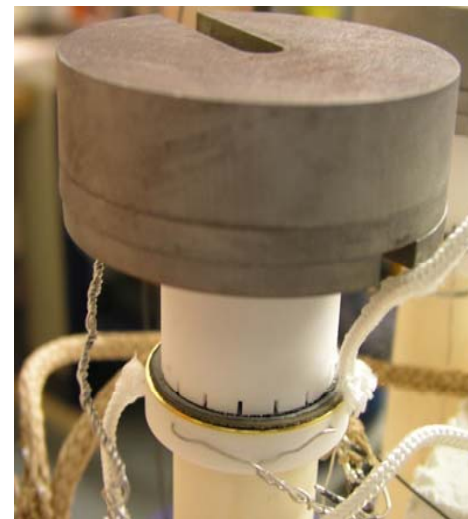
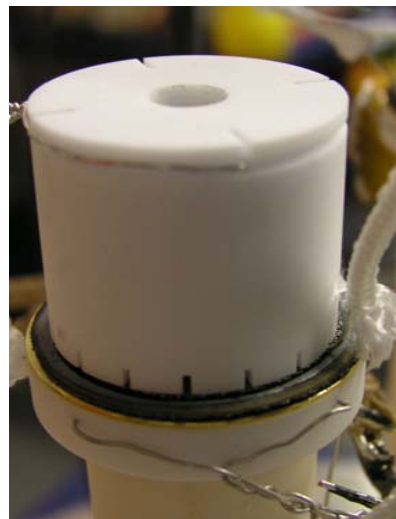
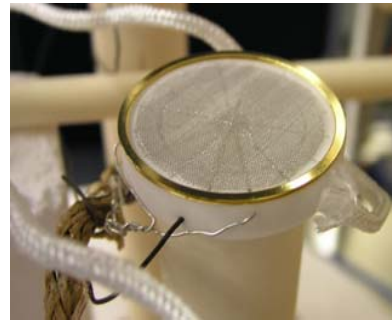


Messaufbau für Zellcharakterisierung



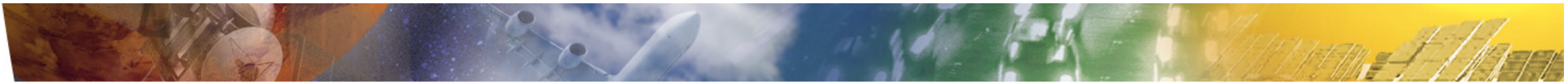


Messkopf für Rundzellen

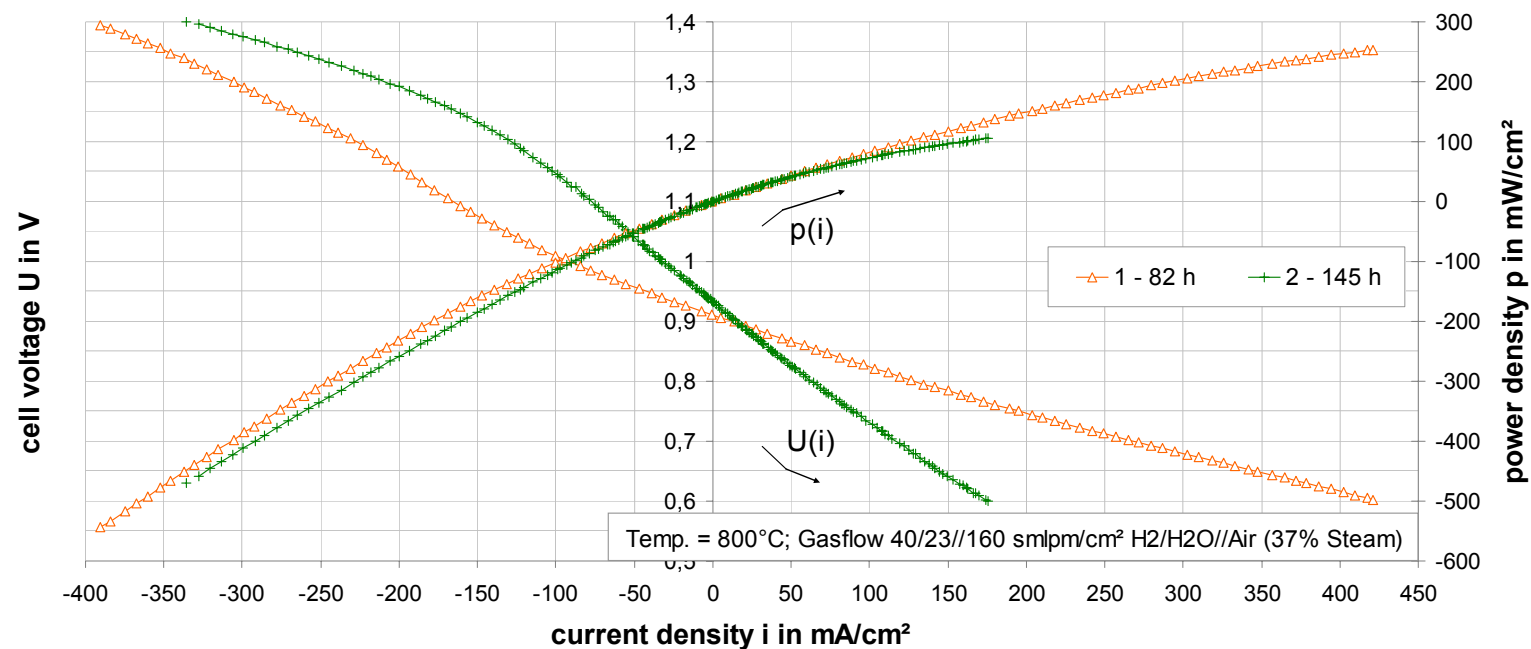


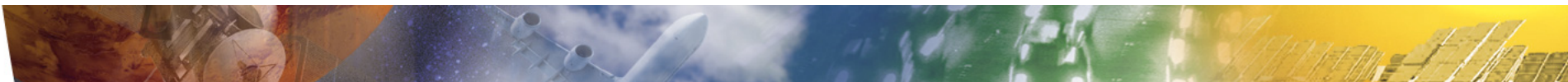
Überblick über beim DLR getestete Zellen

Nomenclature	Substrate	Barrier layer	Cathode	Period	Comment	Fuel Cell Mode	Electrolysis Mode	Variations	Long-Term Measurement	EIS ocv loaded	Polished Micrograph Section	Further Investigation
BekNi 274-3	Ni-Felt		LSM Screenpr.			x	x	50/70%	320 h			
BekNi 275-3			LSM Screenpr.			x	x		221 h			
ITV3_060703	IT11		LSM Screenpr.	16.09.-22.09.	Air cut off	x	x		114 h, 0.20 Acm ⁻²			
ITV3_060702				27.09.-28.09.	Reduction, Reference							to EMPA
ITV2_060703			LSM Screenpr.	30.11.-19.12.	Performance Collapse	x	x		50 h, 0.20 Acm ⁻² 98 h, 0.15 Acm ⁻²	x		to EMPA, Linescan
IT 126		VPS	LSM Screenpr.	19.01.-01.02.	Canceled due to Thermocycle and Restart Problems	x	x		36 h, 0.15 Acm ⁻² 75 h, 0.2 Acm ⁻²	x	x	to EMPA Fractured, Point/EDX
IT 125		VPS	LSM Screenpr.	01.02.-05.02.	Reduction, Reference							
IT 100		VPS	LSM Screenpr.	08.02.-05.03.	Furnace Breakdown	x	x	50-90% Temp.	166 h, 0.15 Acm ⁻² 10 h, 0.25 Acm ⁻²	x	x	to EMPA
IT 18		VPS	LSCF VPS	15.03.-18.03.	Reduction, Reference							
IT 28		PVD	LSCF VPS	19.03.-29.06.	Completely Plasmasprayed	x	x	Temp.	>2200 h, 0.3 Acm ⁻²	x		
IT 4 and IT 5		VPS	LSCF VPS	22.06.-	Interconnect Measurements	x	x	Temp.	400 h, 0.3Acm ⁻²	x		
IT 25		PVD	LSM VPS	09.07.-10.07.	Reduction, Reference							
IT 27		PVD	LSM VPS	10.07.-	Interconnect Measurements	x	x		115 h, 0.3 Acm ⁻²	x		

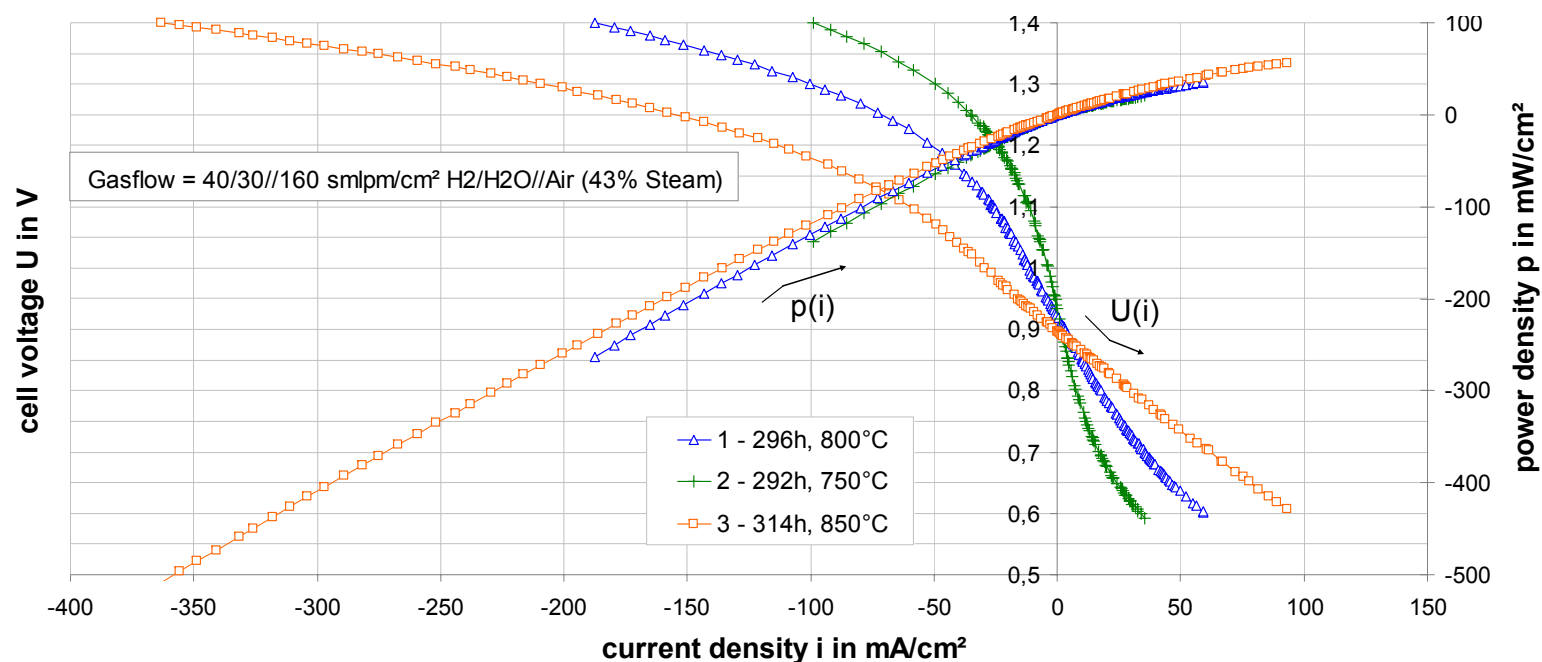


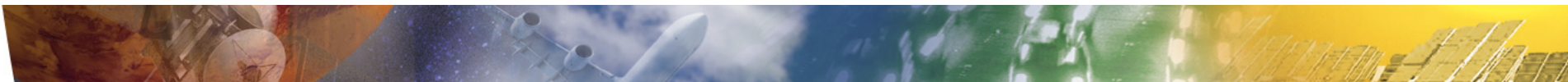
U-i-Kennlinien von Zelle IT100 im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb



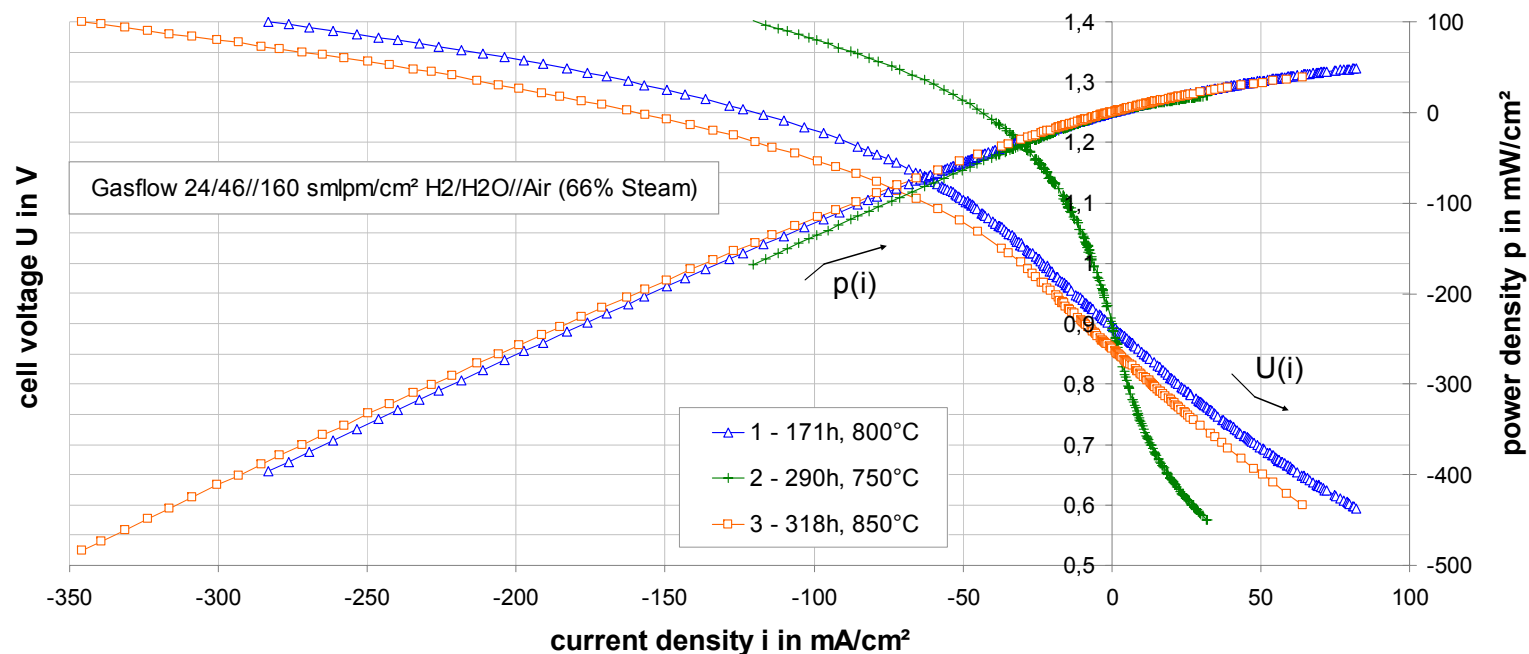


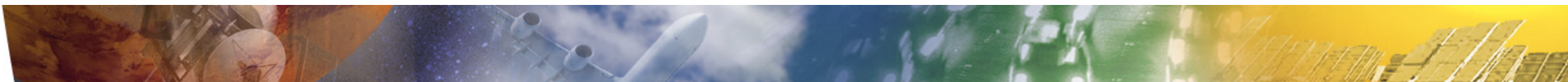
U-i-Kennlinien von Zelle IT100 als Funktion der Temperatur bei 43% Wasserdampfgehalt



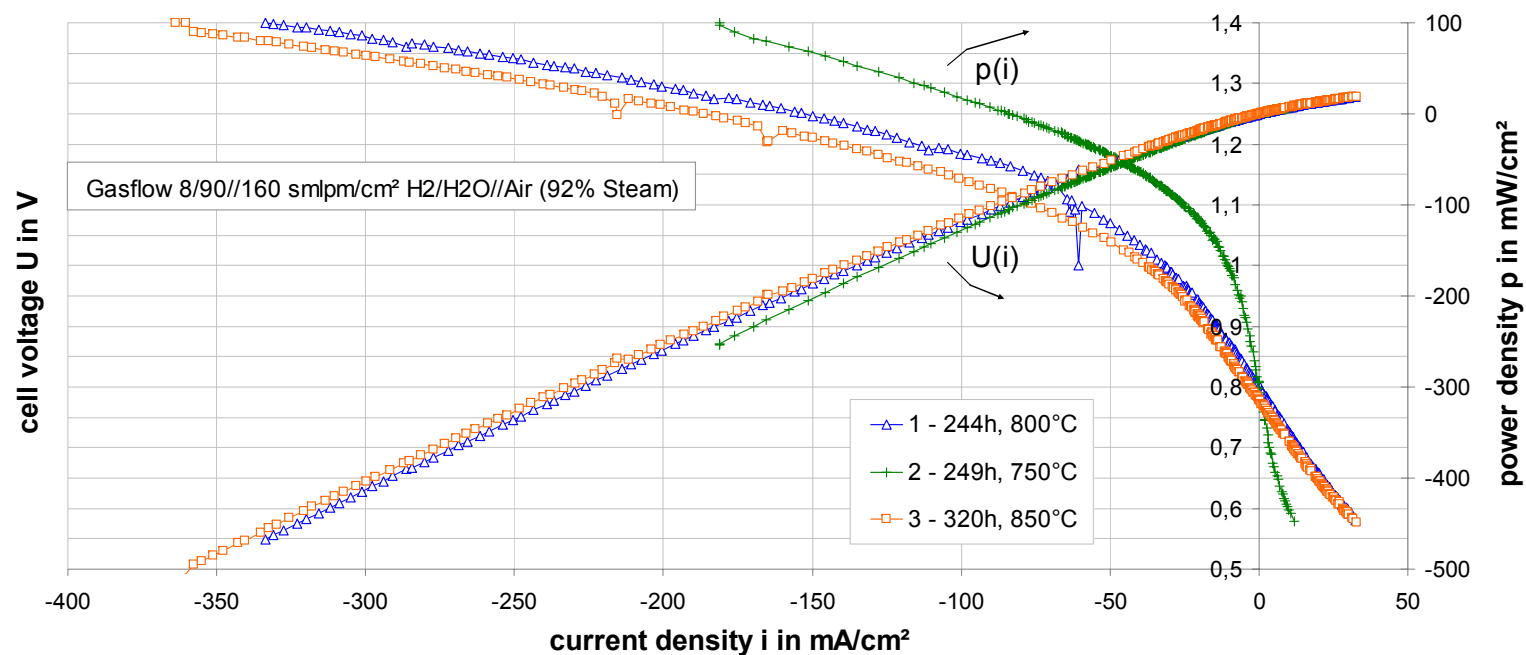


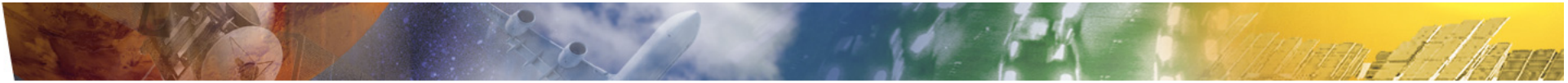
U-i-Kennlinien von Zelle IT100 als Funktion der Temperatur bei 66% Wasserdampfgehalt



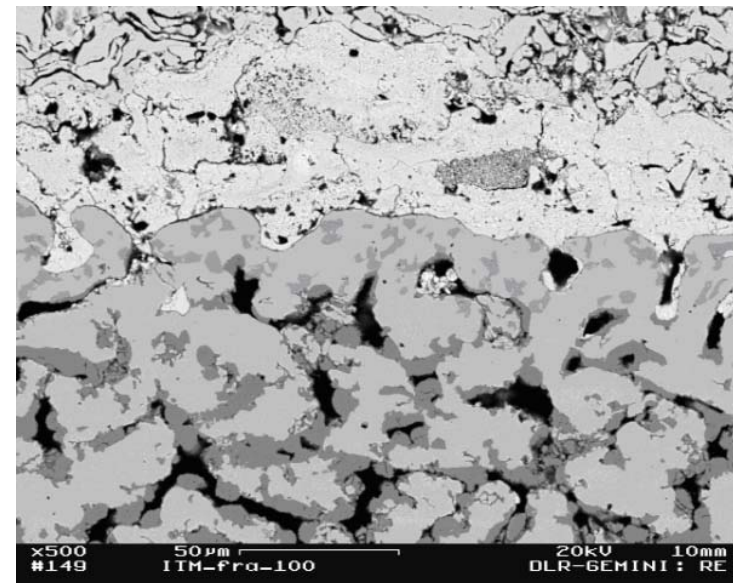
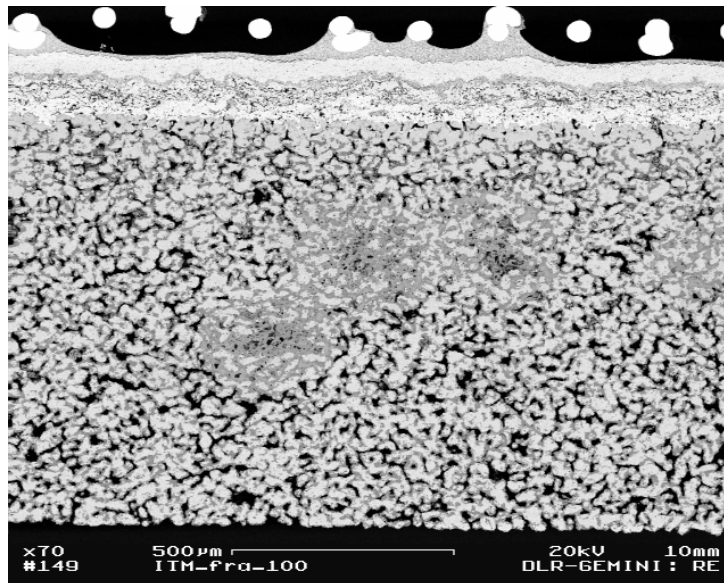


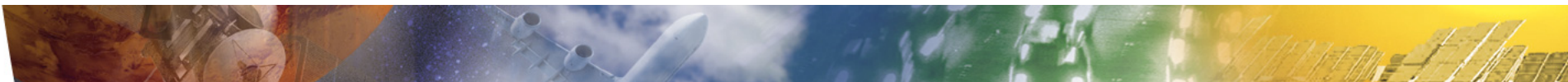
U-i-Kennlinien von Zelle IT100 als Funktion der Temperatur bei 92% Wasserdampfgehalt



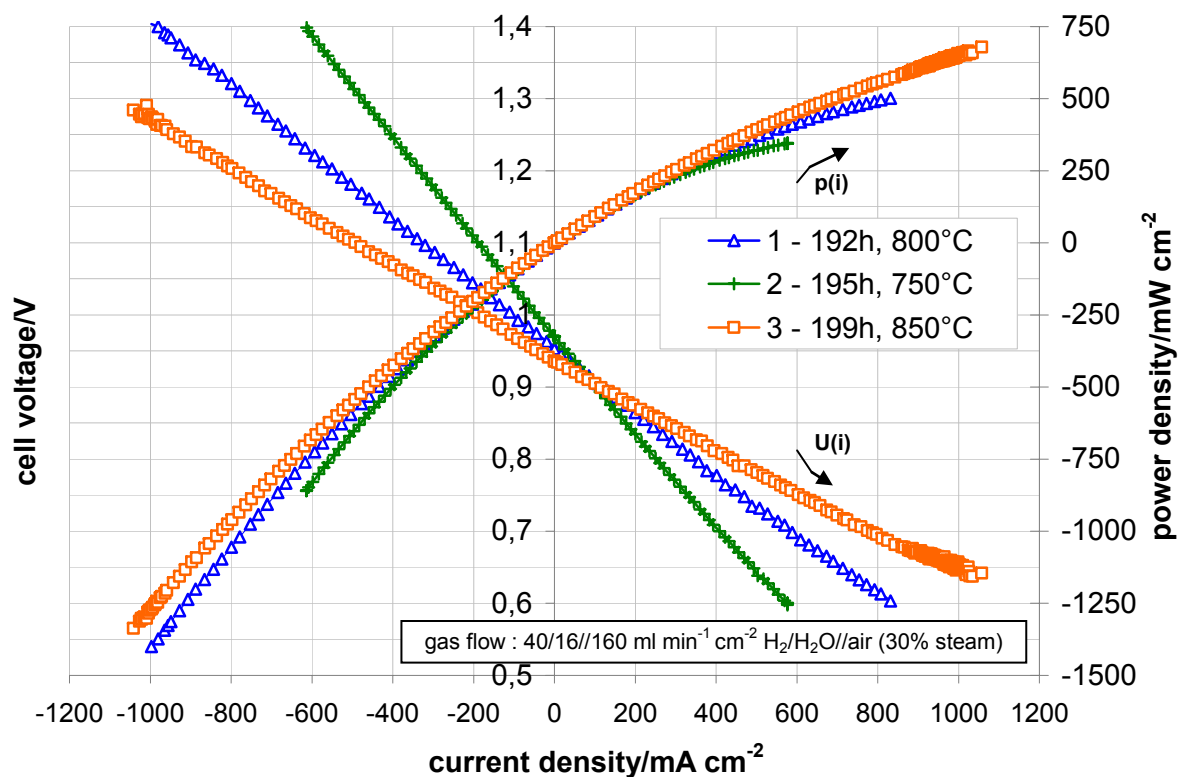


Mikrostruktur von Zelle IT100 nach 500 h Betriebszeit

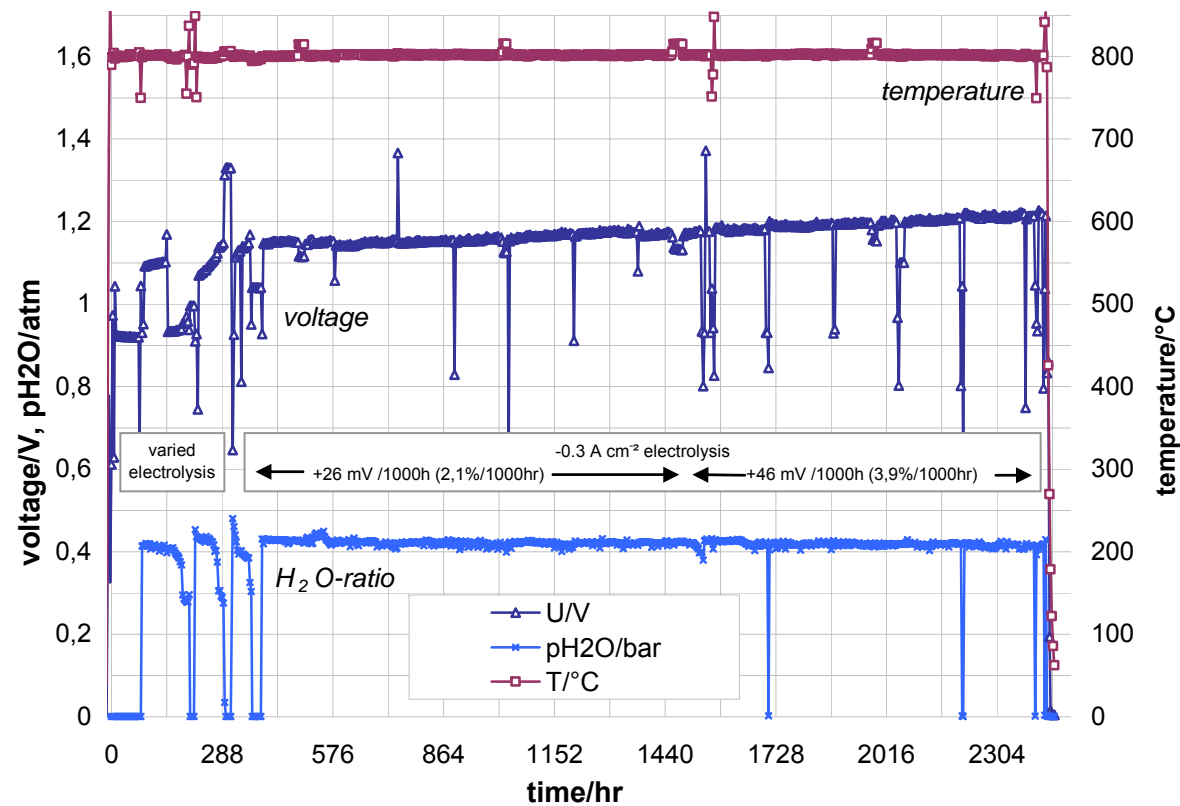


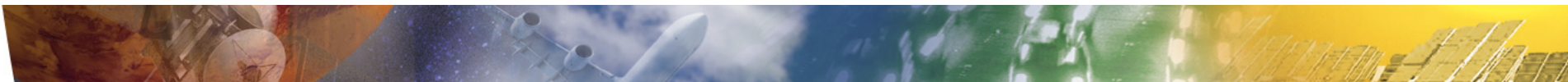


U-i-Kennlinien von Zelle IT28 im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb als Funktion der Temperatur

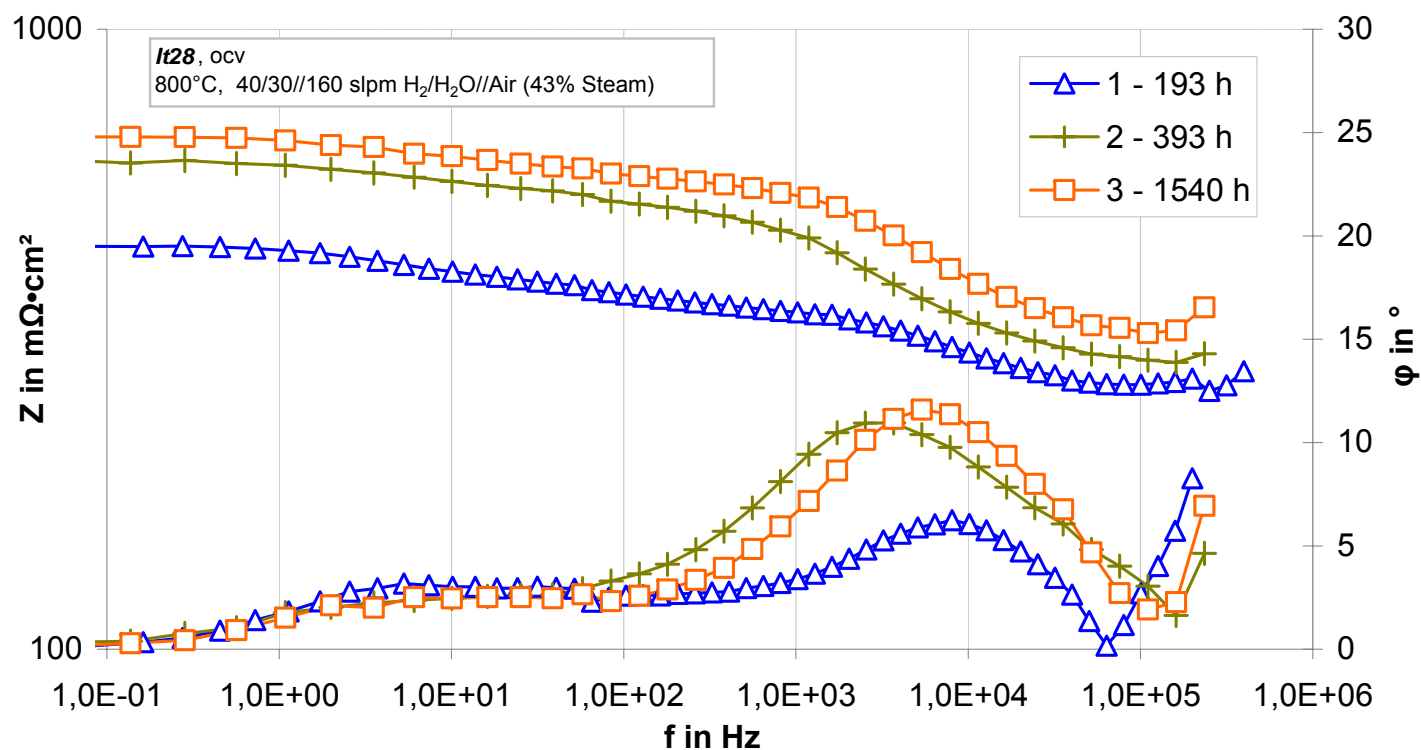


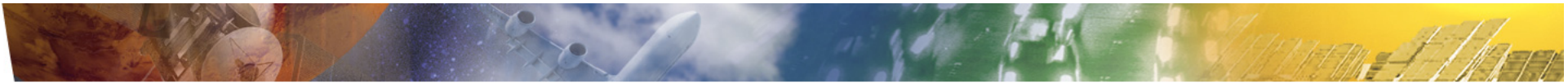
Langzeitverhalten von Zelle IT28 im Elektrolysebetrieb



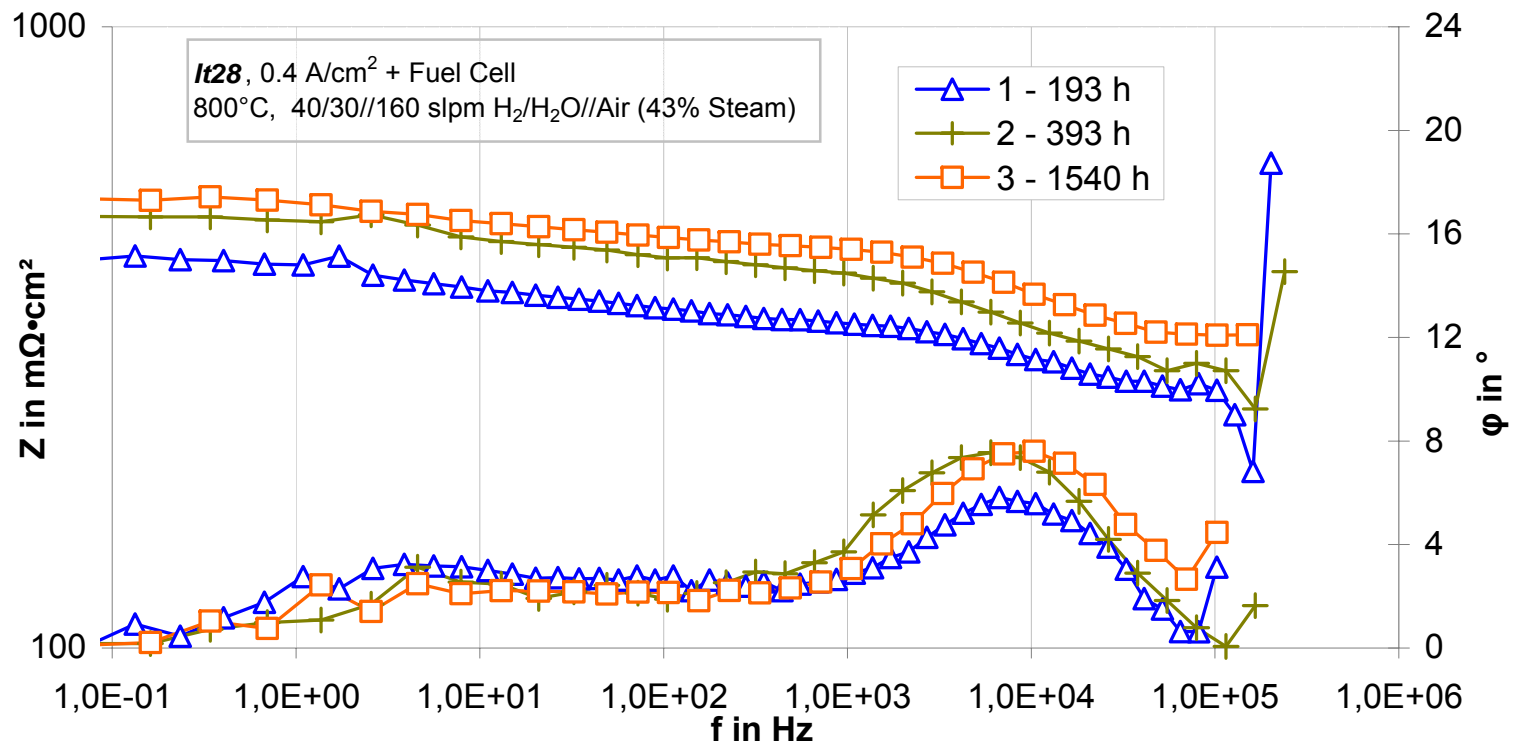


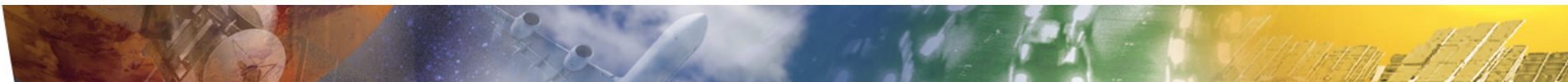
Impedanzspektren von Zelle IT28 bei OCV während Langzeitbetrieb (Elektrolysemodus)



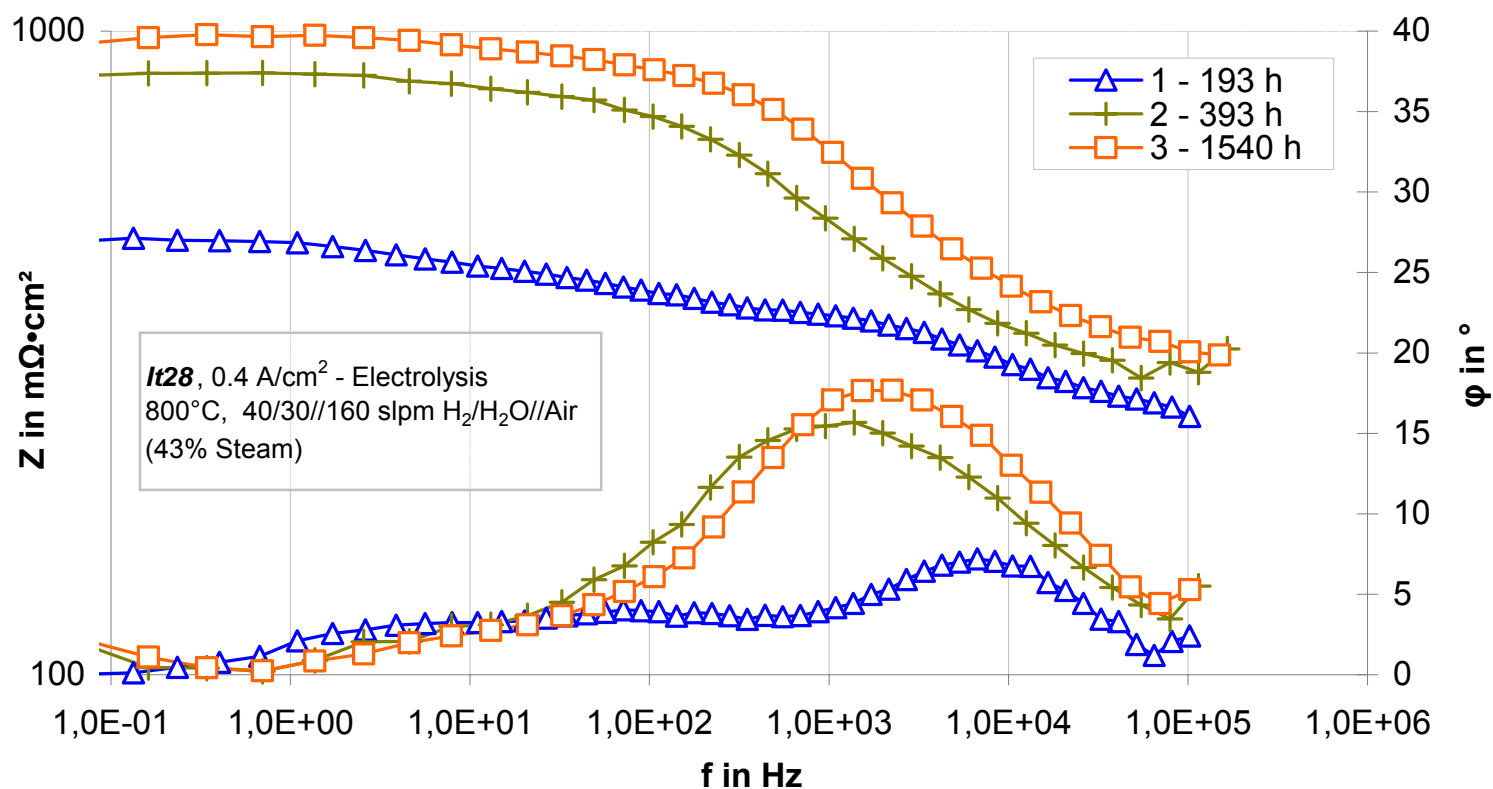


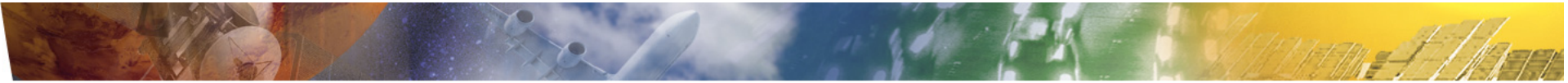
Impedanzspektren von Zelle IT28 bei 400 mA/cm² im Langzeitbetrieb (Brennstoffzellenmodus)



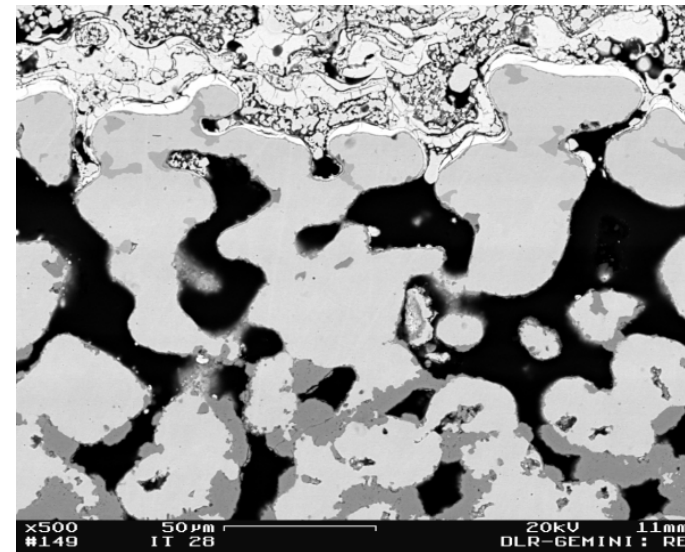
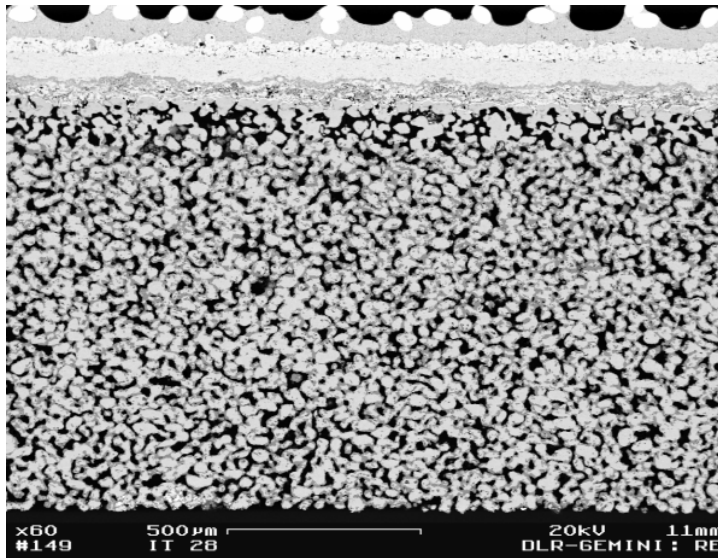


Impedanzspektren von Zelle IT28 bei 400 mA/cm² im Langzeitbetrieb (Elektrolysemodus)

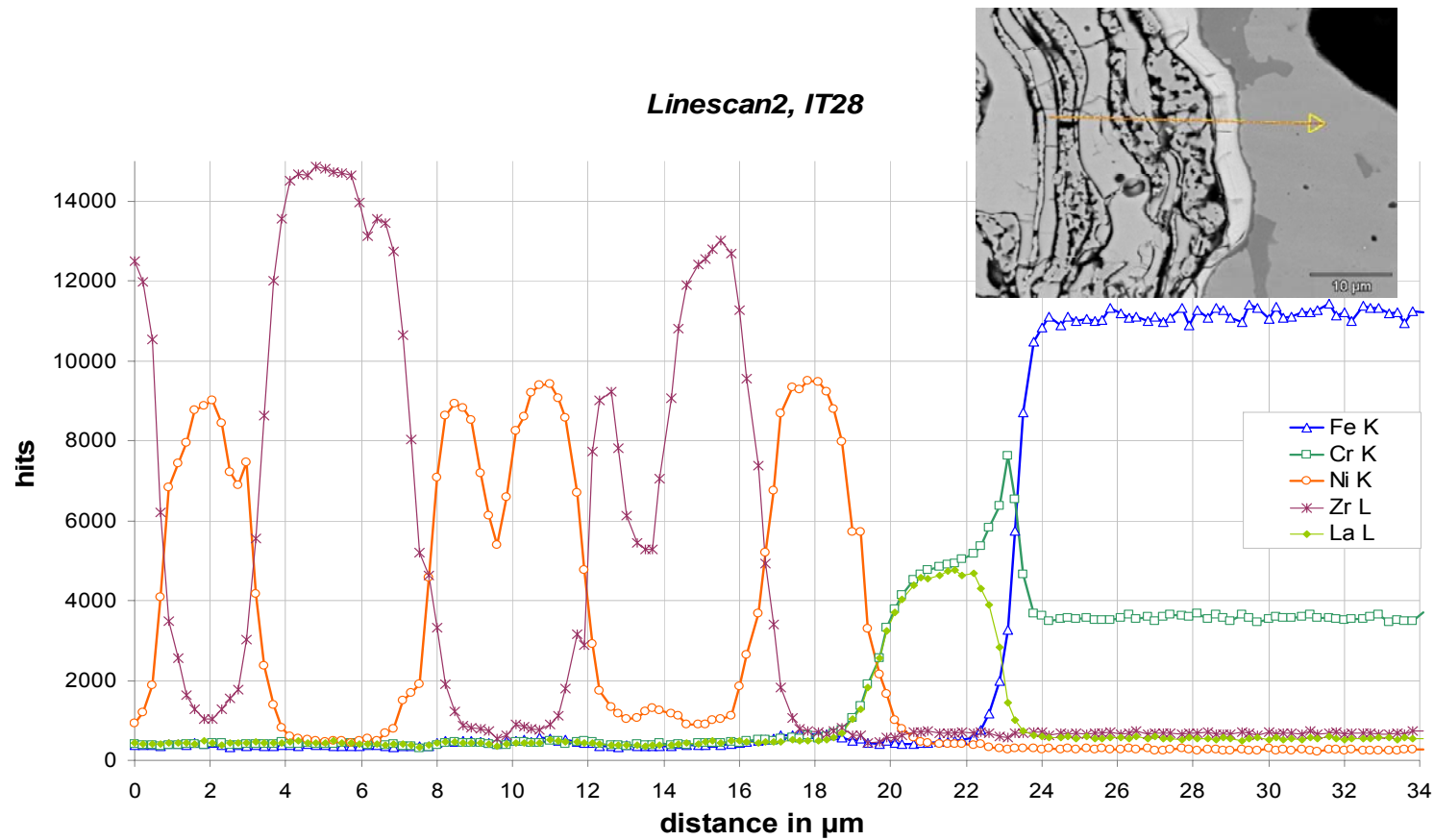


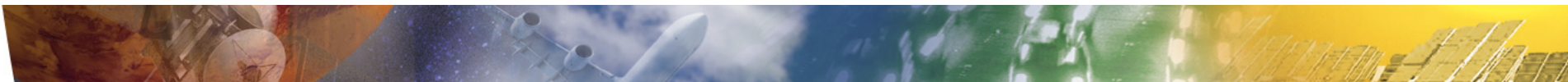


REM-Aufnahmen von Querschliffen der Zelle IT28 nach 2425 Betriebsstunden

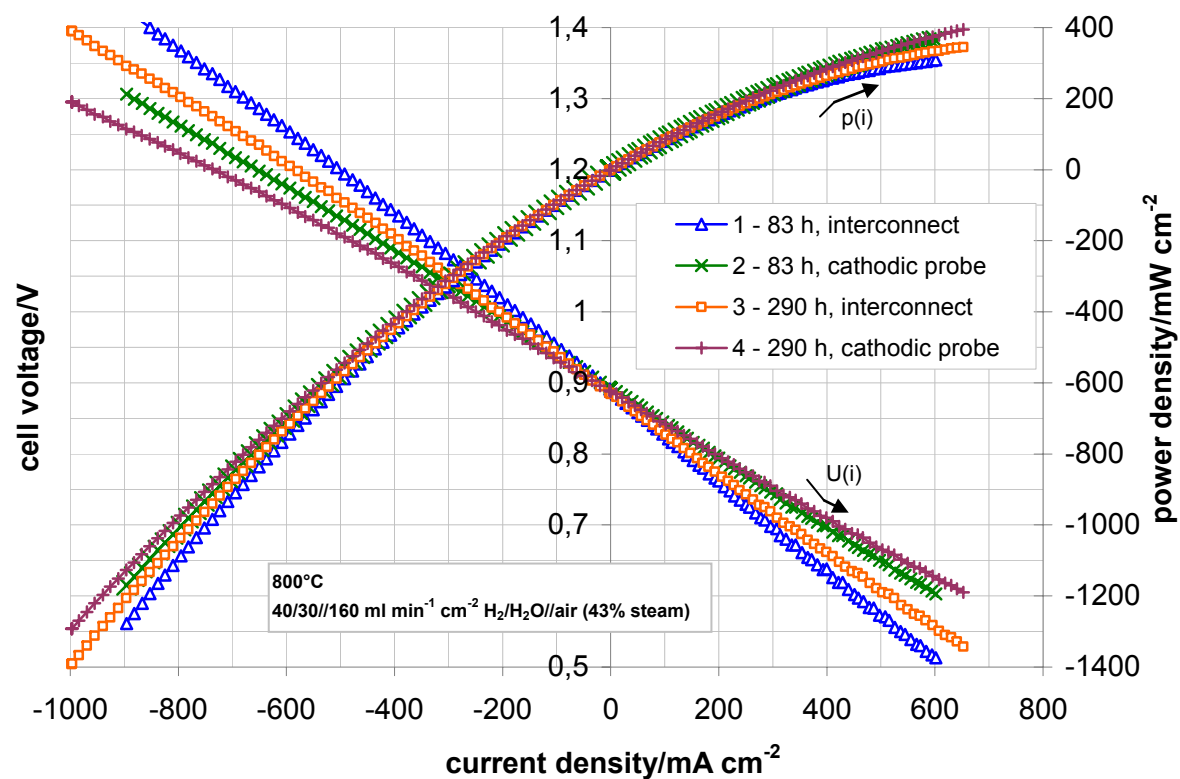


EDX-Linescan von Zelle IT28 nach 2425 Betriebsstunden

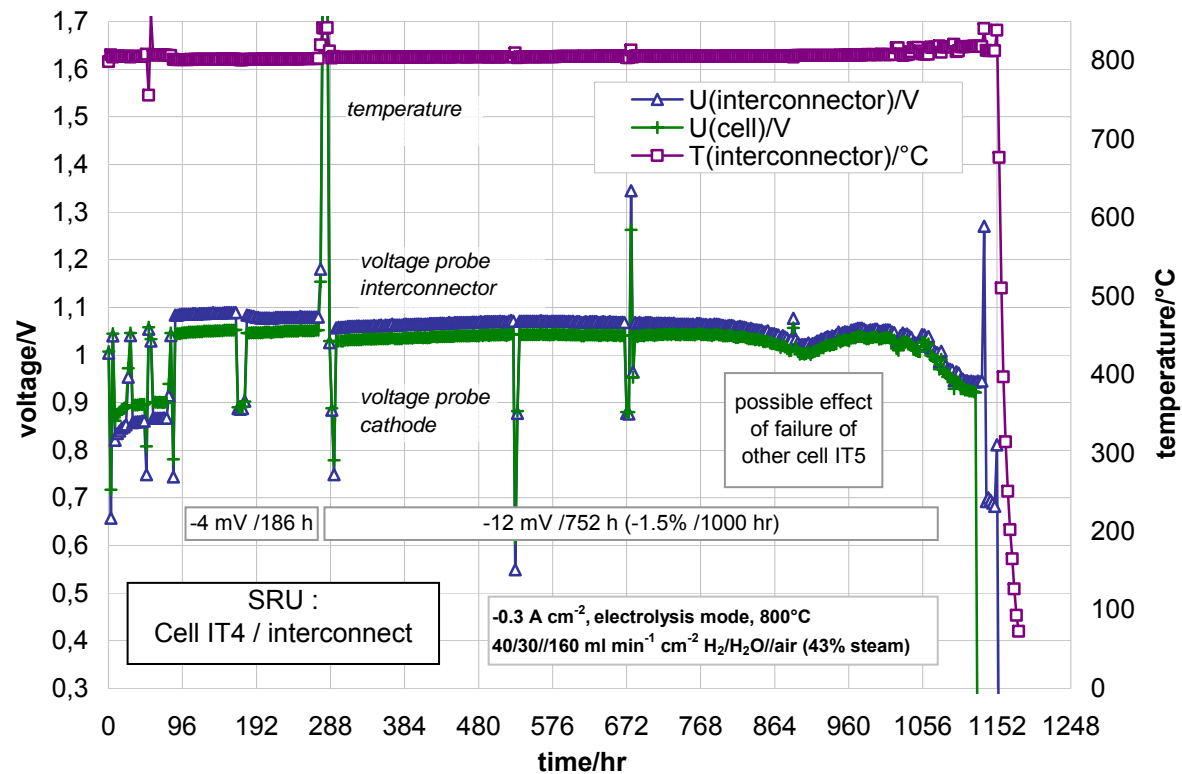


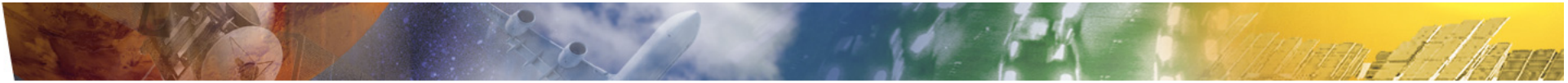


U-i-Kennlinien von Zelle IT4 mit Pt-Netz und Interkonnektor im BZ- und Elektrolysebetrieb



Langzeitverhalten von Zelle IT4 im Elektrolysebetrieb





Zusammenfassung (1)

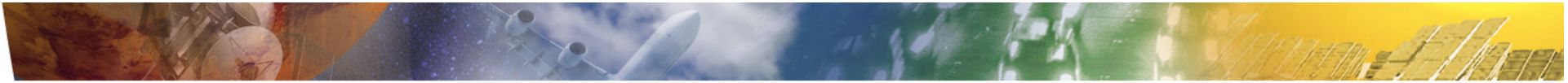
- Durch Optimierung der Prozessparameter und der Mikrostruktur insbesondere der H₂-Elektrode konnten mit plasmagespritzten, metallgestützten Zellen beachtliche Leistungswerte im BZ- und Elektrolysebetrieb erreicht werden. Bei 1 A/cm² und 30% Dampfgehalt wurde eine Zellspannung von weniger als 1,3 V bei 850 °C und von 1,4 V bei 800 °C erreicht.

Alkalische Wasserelektrolyse zum Vergleich:

1,6 V bei 0,3 A/cm² bei 80 °C mit aktivierten VPS-Elektroden (Raney-Ni)

1,9 V – 2,3 V bei 0,3 A/cm² mit Standardelektroden (Ni)

- Die Zellen zeigten in Kombination mit einer Diffusionsbarriereschicht relativ gutes Degradationsverhalten (~3,2%/1000 h über 2400 h bei 800 °C)



Zusammenfassung (2)

- Bei Betriebstemperaturen unter 850 °C verbesserte sich die Zelleistung mit steigender Temperatur und steigendem Dampfgehalt; bei 850 °C verbesserte sich die Leistung mit höherem Dampfgehalt nicht mehr weiter.
- Bei „Single Repeating Units“ (Zelle mit Interkonnektor) erwies sich eine gute Kontaktierung zwischen Zelle und Interkonnektor als äußerst wichtig; die Leistungsverluste gegenüber einer Einzelzelle können erheblich sein.
- Die Degradation bei der metallgetragenen Zelle durch Oxidation des Substrats ist im Elektrolysebetrieb signifikant höher als im Brennstoffzellenbetrieb. Für einen technischen Einsatz muss in beiden Fällen die Langzeitstabilität noch verbessert werden.